AUS DEM CHEMISCHEN INSTITUT DER UNIVERSITÄT BRESLAU.

ÜBER DIE LÖSLICHKEIT VON FLUORIDEN.

EIN BEITRAG ZUR CHEMIE DER HALOGENE.

INAUGURAL-DISSERTATION

WELCHE NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

MIT GENEHMIGUNG

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER KÖNIGL. UNIVERSITÄT BRESLAU

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

AM FREITAG DEN 1. MÄRZ 1901, MITTAGS 12 UHR

IN DER

AULA LEOPOLDINA

ÖFFENTLICH VERTEIDIGEN WIRD

ALBERT JAEGER

AUS GLEIWITZ

OPPONENTEN:

HERR CAND. PHIL. E. THORAUSCH,

HERR CAND. PHIL. E. RIEGER.

LEIPZIG

DRUCK VON METZGER & WITTIG

1901.

MEINEN LIEBEN ELTERN!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546309_0026

Vorliegende Arbeit wurde im Laufe des Jahres 1900 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, dem Direktor des Instituts, Herrn

Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. **Ladenburg**

für das mir während meiner Breslauer Studienzeit bewiesene Interesse verbindlichst zu danken,
sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

Prof. Dr. **Abegg**

für die Anregung zu nachstehender Arbeit und die bereitwillige Unterstützung bei Ausführung derselben meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Die Halogene Fluor, Chlor, Brom und Jod gehören der VII. Gruppe des periodischen Systems der Elemente an.

Ähnlich wie die ersten Glieder der vorhergehenden Gruppen gegenüber den anderen Gliedern derselben Gruppe gröfsere Differenzen in ihrem Verhalten zeigen, unterscheidet sich auch das Fluor, trotz vieler Analogien, in hohem Mafse von den anderen Halogenen, deren Eigenschaften unter sich sehr viel ähnlicher sind und deutlich eine allmähliche Abstufung hervortreten lassen.

Diese Sonderstellung des Fluors tritt in verschiedener Weise zu Tage:

In dem Mangel einer Sauerstoffverbindung, in der Existenz zahlreicher saurer Fluoride, in den thermischen Eigenschaften der Fluorverbindungen.

Als letztere, mit deren Studium sich namentlich Moissan[1] und Dewar beschäftigt haben, ist z. B. hervorzuheben, dafs das Fluor bis zu den tiefsten Temperaturen heftige Affinitätsäufserungen zeigt.

Insbesondere ist das abweichende Verhalten des Fluors auch ersichtlich aus den bei den Fluoriden auftretenden Löslichkeitserscheinungen, die vielfach im geraden Gegensatz zu denen der Chloride, Bromide und Jodide stehen.

Diese eigenartigen Löslichkeitsverhältnisse erschienen einer eingehenden Untersuchung wert und wurden daher zum Gegenstande nachstehender Arbeit gemacht, welche dazu beitragen soll, die Stellung des Fluors in der Gruppe der Halogene näher zu charakterisieren.

---

[1] Moissan, Das Fluor und seine Verbindungen. Deutsche Ausgabe von Dr. Th. Zettel, Berlin. Verlag von M. Krayn, 1900.

Bevor ich über die von mir ausgeführten Untersuchungen berichte, möchte ich kurz einige allgemeine Beobachtungen über Löslichkeitsversuche anführen.

Mit Ostwald ist unter Löslichkeit eines festen Körpers in einer Flüssigkeit die Fähigkeit desselben zu verstehen, sich mit dieser Flüssigkeit zu einer homogenen Flüssigkeit zu vereinigen.

Diese Fähigkeit „in Lösung zu gehen" ist für eine bestimmte Temperatur begrenzt, falls letztere nicht über die Schmelztemperatur des festen Körpers hinausgeht, denn dann, wie man z. B. beim Ammoniumnitrat beobachten kann, schmilzt der Körper, die beiden Flüssigkeiten können sich zu einer homogenen Flüssigkeit mischen, und es wird somit unmöglich, eine Grenze der Löslichkeit anzugeben. Lösungen, die für eine bestimmte Temperatur gesättigt sind, kann man erhalten:

I. Durch häufiges Umschütteln von festem Körper und Flüssigkeit bei gleichbleibender Temperatur, bis der Gehalt der Lösung nicht mehr zunimmt.

II. Durch Auflösen des Körpers bei erhöhter Temperatur, nachheriges Abkühlen auf die fragliche Temperatur und Stehenlassen, bis der Gehalt der Lösung nicht mehr abnimmt.

Bei den von mir ausgeführten Versuchen wurde fast durchweg der erstere Weg eingeschlagen, d. h. ich suchte durch fortgesetztes Schütteln des festen Körpers mit dem Lösungsmittel das Gleichgewicht zu erreichen bezw. demselben möglichst nahe zu kommen.

Einfluſs von Druck und Temperatur auf die Löslichkeit.

Über den Einfluſs des Druckes auf die Löslichkeit sind die Ansichten verschieden:

Während Favre[1] angiebt, daſs der Druck nur insofern die Löslichkeit beeinflusse, sls er eine Temperaturerhöhung bewirke, sagt K. Möller,[2] daſs ein Einfluſs des Druckes unabhängig von Temperaturänderungen besteht, welcher bald die Löslichkeit vermehrt, bald sie vermindert.

Sorby[3] hat durch Versuche festgestellt, daſs die Zu- bezw. Abnahme bei steigendem Druck mit der Volumänderung in Zusammenhang steht, welche bei der Ausscheidung der Salze aus ihren Lösungen stattfindet.

---

[1] *Pogg. Ann.* **117**, 386.
[2] *Pogg. Ann.* **117** (1862), 386.
[3] *Proc. Roy. Soc.* **20** (1872), 336.

Findet bei der Auflösung des Salzes Ausdehnung, d. h. bei der Ausscheidung Kontraktion statt, dann nimmt die Löslichkeit mit steigendem Druck ab; im umgekehrten Falle steigt die Löslichkeit mit wachsendem Druck. Diese SORBY'schen Ergebnisse sind thermodynamisch sichergestellt, indes ist in allen Fällen der Einfluſs des Druckes so gering, daſs er selbst bei Schwankungen von der Gröſsenordnung einer Atmosphäre unmerklich bleibt.

Der groſse Einfluſs der Temperatur auf die Löslichkeit fester Körper in Flüssigkeiten ist eine altbekannte Thatsache. Wissenschaftliche Untersuchungen sind hier allerdings erst von GAY-LUSSAC,[1] dem wir überhaupt die ersten systematischen Versuche auf diesem Gebiete verdanken, ausgeführt worden.

Auf Grund seiner Untersuchungen giebt GAY-LUSSAC an, daſs die Löslichkeit im allgemeinen schneller zunimmt als die Temperatur.

Das eigentliche Gesetz hierfür ist unbekannt, doch läſst sich der Einfluſs der Temperatur auf die Löslichkeit durch die gewöhnliche Interpolationsgleichung:

$$l = a + bt + ct^2 + dt^3 \ldots .$$

mit beliebiger Genauigkeit darstellen.

Es liegen eine Reihe solcher Formeln vor:[2]

So suchte z. B. NORDENSKJÖLD[3] einen allgemeinen Ausdruck für die Beziehung zwischen Temperatur und Löslichkeit zu finden.

Da bei steigender Temperatur die Löslichkeit im allgemeinen schneller zunimmt als die Temperatur, nimmt NORDENSKJÖLD an, daſs die Zunahme der bereits gelösten Salzmenge S proportional sei; dadurch wird $d.S = \mathrm{S}.b.dt$, wo t die Temperatur, b eine Konstante ist; durch Integration: $\log S = a + bt$. Dieser Ausdruck giebt die Löslichkeit nur annähernd wieder. Führt man jedoch eine weitere Konstante ein, dann erhält man: $\log S = a + bt + ct^2$, eine Formel, durch welche sich Löslichkeitsversuche exakt darstellen lassen. Die so erhaltenen Zahlen stimmen wenigstens zwischen 0^0 und 100^0 mit den Beobachtungen vollständig überein.

Es wäre nun noch zu erwähnen, inwiefern Löslichkeitsbestimmungen durch die chemische Natur des festen Körpers bezw. des Lösungsmittels beeinfluſst werden.

---

[1] *Ann. Chim.* **11** (1819), 296.

[2] Siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN.

[3] *Pogg. Ann.* **136**, 309.

Diese Frage ist nur betreffend die Löslichkeit von Salzen in Wasser genauer untersucht.

Man hat gefunden, dafs die verwandten Elemente sich bezüglich ihrer Löslichkeit in direkte oder umgekehrte Reihen der Atomgewichte ordnen. So nimmt in der Gruppe Ba, Sr, Ca, Mg die Löslichkeit der Sulfate, Chloride und Nitrate mit steigendem Atomgewicht ab, die der Hydroxyde zu, so zeigen die Jodide, Bromide, Chloride beim Kalium mit dem Atomgewicht abnehmende, bei den meisten edleren Metallen, z. B. Pb, Hg, Ag, mit abnehmendem Atomgewicht, zunehmende Löslichkeit.

Das Fluor folgt den für die Gruppe der Halogene mafsgebenden Regeln bezüglich der Löslichkeit nicht. Es bildet z. B. nicht wie die übrigen Halogene mit Silber unlösliche Verbindungen, dagegen bildet es solche mit den Erdalkalien, die ihrerseits mit den anderen Halogenen lösliche Verbindungen bilden.

Derartige bei den Fluorverbindungen auftretende Ausnahmeerscheinungen sollten ermittelt werden, und zwar suchte ich das Ziel zunächst durch Bestimmung der Löslichkeit von Metalloxyden in Flufssäure verschiedener Konzentration bei konstanter Temperatur zu erreichen.

Es wurde für zweckmäfsig erachtet, nicht eine Lösung der Metallfluoride in Wasser vorzunehmen, sondern die Metalloxyde selbst in Flufssäure zu lösen, da man nur so die Gewifsheit hat, schliefslich eine an Oxyd gesättigte Lösung zu erhalten. Würde man die betreffenden Metallfluoride anwenden, dann würde durch hydrolytische Spaltung, d. h. unter dem Einflufs von Wasser zwar auch Flufssäure und Metalloxyd entstehen, doch wäre es möglich, dafs letzteres nicht ausfällt, sondern etwa in kolloidaler Lösung vorhanden wäre. Wir hätten dann das Metalloxyd nicht als Bodenkörper.

Man kann im allgemeinen nur bei Anwendung von Metalloxyd und Flufssäure zu den Bestimmungen sicher sein, die maximale Löslichkeit zu ermitteln, auch wenn diese z. B. durch Bildung eines basischen Salzes begünstigt würde.

Experimenteller Teil:

Zunächst galt es, eine Schwierigkeit zu überwinden, die allen Arbeiten mit Flufssäure sich entgegenstellt, nämlich geeignete Gefäfse zur Ausführung meiner Untersuchungen in Anwendung zu bringen.

Die Versuche, Glasgefäfse zu verwenden, die mit Paraffin oder Stearin überzogen waren, scheiterten bald an dem geringen Widerstande, welchen diese Körper der dauernden Einwirkung der Flufssäure entgegensetzten.

Die relativ gröfste Widerstandsfähigkeit beobachtete ich beim reinen Bienenwachs, das wohl wegen seiner weniger krystallinischen Struktur sich dem Glase am besten anschmiegt und so der Flufssäure den Zutritt am meisten erschwerte. Daher wählte ich auch einen Wachsüberzug für die von mir in Gebrauch genommenen Mefspipetten.

Der Überzug war hinreichend durchscheinend, so dafs man die Aichung gut erkennen konnte.

Als Umkleidung für meine Mefskolben fand ich einen passenden, recht wirksamen Stoff in einem unter dem Namen „Französischer Marineleim" in den Handel kommenden Dichtungsmittel.

Nach einer Angabe im Chemiker-Kalender von 1899 kann der Marineleim erhalten werden, indem man 4 Tage lang 1 Teil Kautschuk und 3 Teile Teeröl digeriert, die Flüssigkeit dekantiert und darin 3 Teile Schellack löst; im übrigen ist der Marineleim bei der Firma Ducretet & Lejeune, Paris, zu beziehen.

Dieser Leim schmilzt leicht zu einer mäfsig dickflüssigen Masse, legt sich dann dicht an die Wandungen des Glasgefäfses an und schützt dieses so vor den Angriffen der Flufssäure. Ist die Leimschicht nicht zu dick, so besteht auch hier noch genügende Transparenz zur Ablesung von Volummarken.

Zum Überziehen von Pipetten, wie überhaupt kleineren Mefsgefäfsen, eignet sich der „Französische Marineleim" kaum, weil er zuviel aufträgt. Die Löslichkeitsbestimmungen selbst wurden in dichtschliefsenden Flaschen von ca. 80 ccm Inhalt vorgenommen, die ich bei Merck in Darmstadt aus dem altbewährten Guttapercha herstellen liefs.

So hatte ich, allerdings bei dem grofsen Nachteil, dafs die Beobachtung der Reaktion in ihrem Werden und Verlauf sehr erschwert war, auch hier die Gewähr, dafs die Flufssäure selbst bei dauerndem Gebrauch keinen Schaden thun konnte.

Bei meiner Arbeit benutzte ich Mefsgefäfse folgender Dimensionen:

Kolben: 200 ccm, 100 ccm, 50 ccm,
Pipetten: 25 ccm, 20 ccm, 10 ccm.

Der wahre Inhalt dieser Gefäfse, auf Ausblasen bestimmt, betrug nach dem Überziehen mit der schützenden Substanz:

bezw. 180.5 ccm, 95.3 ccm, 48.0 ccm,
bezw. 24.5 ccm, 19.7 ccm, 9.6 ccm.

Der Inhalt der Pipetten mufste auf Ausblasen bestimmt werden, da wegen der Umkleidung derselben ein gleichmäfsiges Auslaufen nicht möglich war.

Ein Nachaichen der Mefsgefäfse auf ihren früheren Inhalt war wegen Raummangels nicht durchweg thunlich und wurde daher ganz unterlassen. Aus diesem Grunde erklärt es sich auch, dafs z. B. die Titer meiner Flufssäuren nicht in entsprechend ganzen Vielfachen angegeben werden konnten.

Da meine Untersuchungen zunächst darauf gerichtet waren, Löslichkeiten von Schwermetallen in Flufssäure verschiedener Konzentration bei konstanter Temperatur zu bestimmen, stellte ich mir mit Hilfe obiger Mefsgefäfse aus der als chemisch-rein käuflichen, von mir nochmals destillierten, ca. 20fach normalen Ausgangssäure (I) verdünnte Flufssäure von folgenden Konzentrationen her:

I. HF Titer 20.1
II. HF „ 2.17
III. HF „ 1.11
IV. HF „ 0.57
V. HF „ 0.24
VI. HF „ 0.12

Nicht unerwähnt möchte ich lassen, dafs es trotz aller Vorsicht bei derartigen Arbeiten kaum möglich ist, einen leichten, durch Einatmung von Flufssäuredämpfen hervorgerufenen Katarrh zu vermeiden.

I. Quecksilberfluorid.

A. Nach diesen vorbereitenden Arbeiten begann ich meine Untersuchungen mit der Bestimmung der Löslichkeit von rotem Quecksilberoxyd[1] in Flufssäure, die ich in folgender Weise ausführte.

[1] Nach letzthin von Ostwald ausgeführten Versuchen (s. *Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 495) ist die Löslichkeit des gelben Quecksilberoxyds etwas gröfser, da dasselbe eine geringere Korngröfse besitzt.

Entsprechende äquivalente Mengen HgO wurden in je 48 ccm Flufssäure der verschiedenen Konzentrationen (II—VI), die sich in den Guttaperchaflaschen befanden, eingetragen. Die Versuche wurden im Schütteltherm ostaten bei einer Temperatur von 25° C. vorgenommen.

Durch Elektrolyse wurde in Proben von je 9.6 ccm festgestellt, welche Mengen HgO in Lösung gegangen waren.

Die hierbei gefundenen Zahlen zeigten das Fortschreiten der Löslichkeit gemäfs der Konzentration der Flufssäure und der Dauer des Versuches.

Nach längerem Schütteln ergaben sich als „gröfste Werte“ für die Löslichkeit von HgO in HF, bezogen auf je 9.6 ccm Lösungsflüssigkeit, für die verschiedenen Konzentrationen der Flufssäure folgende Zahlen:

HF Titer	abgeschieden: Hg in g
0.12	0.0242
0.24	0.0475
0.57	0.1210
1.11	0.2247
2.17	0.4976

Zwischen den beiden letzten Bestimmungen, die durch einen verhältnismäfsig gröfseren Zeitraum getrennt waren, war die Zunahme der Löslichkeit stets nur noch sehr gering, so dafs man in Anbetracht der nicht gerade übermäfsig weitgehenden Genauigkeit der Methode wohl die Bezeichnung „gröfste Werte“ aufrecht erhalten kann. Bei monatelangem Schütteln könnte sich die Grenze der Löslichkeit vielleicht noch etwas verschieben.

Obige Zahlen habe ich in Grammatome umgerechnet und beziehe dieselben auf je 1000 ccm Lösungsflüssigkeit.

Kurve I (s. Beilage) veranschaulicht die so erhaltenen Werte. Um die gefundenen Zahlen für die Löslichkeit von HgO in HF mit den theoretischen, d. h. den je 1000 ccm der entsprechend konzentrierten Flufssäure äquivalenten Mengen HgO vergleichen zu können, habe ich die diesbezüglichen Werte in einer Tabelle zusammengestellt.

Die Zahlen in Kolumne III erhielt ich durch folgende Überlegung:

Die Formel HgF_2 besagt, dafs 2 Mol F 1 g-Atom Hg entsprechen, d. h. 1000 ccm $HF_{(1n)}$ lösen 0.5 g-Atome Hg u. s. w.

Tabelle I.

HF Titer	Auf 1000 ccm Lösungsflüssigkeit g-Atome Hg gefunden	berechnet	berechnet gefunden
0.12	0.01258	0.06	4.8
0.24	0.0247	0.12	4.9
0.57	0.0629	0.285	4.5
1.11	0.1168	0.555	4.8
2.17	0.2586	1.085	4.2

Wir ersehen aus Tabelle I, dafs die thatsächliche Löslichkeit von HgO in HF weit hinter der theoretisch möglichen zurückbleibt, sie beträgt, wie die Kolumne IV der Tabelle zeigt, nur ca. 20 bis 25 % derselben.

Ferner geht aus der Tabelle hervor, dafs die Löslichkeit des Quecksilberoxyds in Flufssäure annähernd proportional der Konzentration der Flufssäure zunimmt; die entsprechende Kurve verläuft fast linear. Hieran knüpft sich folgende Überlegung. Die zutreffende Reaktionsgleichung sei:

$$HgO + 2HF \rightleftarrows HgF_2 + H_2O,$$

dann wäre:

$$HgF_2 = k(HF)^2, \text{ d. h.}$$

die Löslichkeit müfste mit dem Quadrate der Flufssäurekonzentration zunehmen. Das gefundene Resultat dagegen führt zu der Reaktionsgleichung:

$$HgO + H_2F_2 \rightleftarrows HgF_2 + H_2O$$
$$HgF_2 = k_1(H_2F_2).$$

Es ist demnach durch vorstehende Versuche ein weiterer Beweisgrund erbracht worden, H_2F_2 als das Molekulargewicht der Fluorwasserstoffsäure anzunehmen.

Für die Annahme einer zweimolekularen Volumzusammensetzung der Flufssäure sprechen auch folgende Umstände:

I. Die elektrolytische Leitfähigkeit der Flufssäure ist sehr gering.

II. Der Siedepunkt der Flufssäure, welchen man im Vergleich

mit den Siedepunkten der anderen Halogenwasserstoffsäuren: HJ —34°, HBr —73°, HCl —80°, etwa bei —100° vermuten könnte, liegt bei +19°.[1]

Zur Erklärung dieser Erscheinungen kann man hier wohl annehmen, dafs der Ionenbildung bezw. dem Sieden der Flufssäure erst eine Spaltung der doppelmolekularen Zusammensetzung vorangehen mufs.

B. Es wurden nunmehr Versuche angestellt, wie sich die Löslichkeit von Quecksilberoxyd in Flufssäure gestaltet, wenn man dieser vorher eine Lösung von Alkalifluorid zusetzt.

Im allgemeinen wird durch einen solchen Zusatz eines gleichionigen Elektrolyten die Dissoziation herabgemindert.

Die Dissoziationsgleichungen der Flufssäure seien:

I) $$H_2F_2 = H^{\cdot} + HF'_2.$$

II) $$HF'_2 = H^{\cdot} + 2F'.$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz wäre dann:

I) $$\frac{H^{\cdot} \cdot HF'^2}{H_2F_2} = k,$$

II) $$\frac{H^{\cdot} \cdot F'^2}{HF_2} = k_1.$$

Nun wird ein in Bezug auf Fluor gleichioniger Elektrolyt zugesetzt; die Dissoziationsgleichungen seien:

I) $$KHF_2 = K^{\cdot} + HF'_2,$$

II) $$HF'_2 = H^{\cdot} + 2F'.$$

So würde schliefslich die Menge der freien F-Ionen vermehrt; demnach mufs, um obige Konstanz aufrecht zu erhalten, zugleich mit der Abnahme der freien H-Ionen eine Zunahme des nicht dissoziirten Anteiles der Fluorwasserstoffsäure stattfinden.

Es müfste demnach in dieser Versuchsgruppe die Löslichkeit von HgO in HF + KF noch geringer sein; dagegen wäre eine Zunahme der Löslichkeit durch Bildung komplexer Salze möglich.

Man könnte sich die Bildung eines komplexen Salzes hier so vorstellen, dafs etwa ein $KHgF_3$ entsteht. Dieses $KHgF_3$ könnte man sich zum Teil in $K^{\cdot}$-Ionen und HgF_3'-Ionen gespalten denken.

[1] Nernst, Theoretische Chemie, S. 314.

Da die Bildung dieses neuen Ions auf Kosten der Fluorionen vor sich ginge, müfste die Flufssäure, um ihr Dissoziationsgleichgewicht aufrecht zu erhalten, nunmehr weitere freie F-Ionen abspalten, die dann wieder auf Hg einwirken würden, d. h. es würde dann ein gröfserer Anteil der Flufssäure in die Reaktion eintreten, die Wirksamkeit der Flufssäure würde zunehmen.

Meine Untersuchungen wurden in folgender Weise ausgeführt: Je 24.5 ccm Flufssäure verschiedener Konzentration wurden mit 19.7 ccm ca. Normalfluorkaliumlösung versetzt, dazu wurden die der nunmehrigen Konzentration der Flufssäure entsprechenden Mengen Quecksilberoxyd gethan und die Flüssigkeit auf 48.0 ccm aufgefüllt.

Die Bestimmungen wurden gleichfalls in Guttaperchaflaschen, die sich bei 25° C. im Schüttelthermostaten befanden, vorgenommen.

Durch obige Verdünnung der Flufssäure erhielt ich zunächst HF vom Titer: 0.12, 0.29, 0.57, 1.11.

Um bessere Vergleichszahlen für die ersten Untersuchungen zu gewinnen, stellte ich mir durch entsprechende Verdünnung der Ausgangssäure (HF I) noch $HF_{4\cdot2}$ dar und erhielt somit bei der Verdünnung $HF_{2\cdot14}$.

Die Flufssäure vom Titer 0.12, die bei der Verdünnung $HF_{0\cdot06}$ ergeben haben würde, liefs ich bei diesen Versuchen unberücksichtigt, da infolge des geringen Lösungsvermögens dieser Flufssäure eine genaue Bestimmung des in Lösung gegangenen HgO bei den auftretenden Versuchsfehlern kaum möglich gewesen wäre.

Zur Untersuchung gelangten demnach folgende Konzentrationen der Flufssäure: 0.12, 0.29, 0.57, 1.11, 2.14.

Für dieselben erhielt ich nach der, meinen Versuchen ad I A entsprechenden Schüttelzeit folgende Zahlen:

HF Titer	abgeschieden Hg in g aus je 9.6 ccm Lösungsflüssigkeit
0.12	0.002
0.29	0.003
0.57	0.0123
1.11	0.0915
2.14	0.1197

Die gefundenen Werte habe ich ebenfalls in Grammatome Hg, bezogen auf 1000 ccm Lösungsflüssigkeit übergeführt und zu einer Kurve vereinigt. (Kurve II, siehe Beilage.)

Es ist interessant, die hier gefundenen Zahlen mit denjenigen zu vergleichen, welche sich bei den Untersuchungen der Löslichkeit von HgO in HF ohne Zusatz von Fluorkalium ergaben.

Tabelle II.

HF Titer	Auf 1000 ccm Lösungsflüssigkeit g-Atome Hg	
	nach Zus. v. KF	ohne Zus. v. KF
0.12	0.00105	0.0125
0.29 (0.24)	0.00156	0.025
0.57	0.00639	0.0629
1.11	0.04756	0.1168
2.14 (2.17)	0.0624	0.2585

Wie aus Tabelle II ersichtlich ist, wird durch den Zusatz von Fluorkalium die Löslichkeit des Quecksilberoxyds noch vermindert, daher ist hier eine Bildung von Komplexsalzen wohl kaum anzunehmen.

Die Abnahme der Löslichkeit wäre zu erklären:

I. Durch die bereits erwähnte Verminderung der Dissoziation bei Zusatz eines gleichionigen Elektrolyten.

II. Durch Bildung saurer Fluoride.

Bei meinen Untersuchungen ad I B hat sich möglicherweise saures Fluorkalium gebildet:

$$KF, HF;\ KF, 2HF;\ KF, 3HF.$$

Die Bildung desselben, die durch sogenannte Verseifung, d. h. durch Messung der Konzentration der Wasserstoffionen in HF bezw. in HF + KF ermittelt werden kann, scheint mit der Stärke der Flufssäure rasch vorwärts zu schreiten, wofür wohl der besonders auffallende Umstand spricht, dafs nach Zusatz von Fluorkalium die ca. zweifach normale Flufssäure nur wenig mehr HgO in Lösung gebracht hat, als $HF_{1\cdot11}$.

Die Erklärung für die Herabminderung der Löslichkeit durch Zusatz von Alkalifluorid kann man hier auch so zusammenfassen, dafs man sagt, die Flufssäure hat mehr Neigung mit dem Fluorkalium, das schon einen gleichionigen Bestandteil enthält, eine Verbindung einzugehen, als mit dem Quecksilberoxyd, d. h. im vorliegenden Falle ist die Bildung saurer Fluoride besonders günstig, da der zugesetzte Körper ein gleichioniger Elektrolyt war.

II. Kupferfluorid.

Als zweites Metall für meine Untersuchungen wählte ich das Kupfer.

Es ist bekannt, dafs metallisches Kupfer von Flufssäure so gut wie garnicht angegriffen wird; es lag mir daran, zu ermitteln, wie sich die Löslichkeit von CuO in HF bezw. in HF + KF gestaltet.

Die Versuche führte ich in ganz analoger Weise wie bei I aus.

A. Wiederum wurden je 48 ccm Flufssäure der verschiedenen Konzentrationen (II—VI) mit den äquivalenten Mengen CuO versetzt.

Die Guttaperchaflaschen wurden wiederum bei 25° C. im Thermostaten geschüttelt.

Bei den Elektrolysen der Proben von je 9.6 ccm Lösungsflüssigkeit ergaben sich für die verschiedenen Konzentrationen der Flufssäure nachstehende „gröfste Werte“:

HF Titer:	abgeschieden Cu in g aus je 9.6 ccm
0.12	0.0187
0.28	0.0709
0.57	0.1519
1.08	0.2215[1]
2.28	0.2646[1]

Diese Werte, ausgedrückt in Grammatomen Cu auf je 1000 ccm Lösungsflüssigkeit, habe ich mit den „theoretischen“ Werten für die Löslichkeit von CuO in HF zu Tabelle III vereinigt.

Kurve III veranschaulicht diese Zahlen.

Tabelle III.

HF Titer	Auf 1000 ccm Lösungsflüssigkeit g-Atome Cu	
	gefunden	berechnet
0.12	0.0307	0.06
0.28	0.1164	0.14
0.57	0.2494	0.285
1.08	0.388	0.54
2.28	0.463	1.14

[1] Die für $HF_{1.08}$ und $HF_{2.28}$ angegebenen Zahlen beziehen sich auf je 9 ccm Lösungsflüssigkeit, da für die fragliche Pipette eine Erneuerung des Überzuges notwendig geworden war.

Aus Tabelle III geht zunächst hervor, dafs das Lösungsvermögen der Flufssäure dem Kupferoxyd gegenüber weit gröfser ist, als gegenüber dem Quecksilberoxyd.

Die für $HF_{0.28}$ und $HF_{0.57}$ gefundenen Zahlen kommen den theoretischen recht nahe; dagegen nimmt für die stärkeren Konzentrationen der Flufssäure die Löslichkeit nur wenig zu: Wir können hier die starke Abnahme der Dissoziation mit zunehmender Konzentration der Flufssäure beobachten.

B. Entsprechend I B habe ich auch Löslichkeitsbestimmungen für CuO in HF + KF ausgeführt, bei denen ich mein Augenmerk wiederum insbesondere auf Beobachtung eventueller Komplexsalzbildungen richtete, zu denen das Kupfer im allgemeinen grofse Neigung hat.

Die Versuchsanordnung war derjenigen ad I B analog.

Bei den Elektrolysen von je 9.6 ccm der resp. Lösungen erhielt ich in dieser Versuchsgruppe folgende Werte:

HF Titer	abgeschieden Cu in g auf je 9.6 ccm Lösungsflüssigkeit
0.12	0.0217
0.28	0.0392
0.57	0.0878
1.11	0.1493
2.17	0.1533

Die in Kolumne II dieser Tabelle aufgeführten Zahlen ergeben Kurve IV (s. Beilage).

Tabelle IV.

HF Titer	Auf 1000 ccm Lösungsflüssigkeit g-Atome Cu	
	nach Zus. v. KF	ohne Zus. v. KF
0.12	0.0356	0.0307
0.28	0.06437	0.1164
0.57	0.1442	0.2494
1.11 (1.08)	0.2451	0.388
2.17 (2.28)	0.2517	0.4632

Aus Tabelle IV ersehen wir, dafs auch für Kupferoxyd durch Zusatz von Alkalifluorid die Löslichkeit vermindert wird.

Man kann demnach auch hier annehmen, dafs eine Komplexsalzbildung nicht stattfindet. Die Ausnahme für $HF_{0\cdot12}$, wo geringe Zunahme der Löslichkeit beobachtet wurde, ist wohl nur scheinbar und auf die bei dieser geringsten Konzentration der Flufssäure am stärksten hervortretenden Versuchsfehler zurückzuführen.

Auf der gefundenen Zunahme der Löslichkeit für $HF_{0\cdot12}$ beruht auch die Unregelmäfsigkeit, die sich zu Beginn des Verlaufes von Kurve IV zeigt.

Wäre es nicht angängig, diese Unregelmäfsigkeit auf Versuchsfehler zurückzuführen, so müfste man hier wohl Komplexsalzbildung annehmen.

Leider ist eine analoge Untersuchung der Löslichkeit des Kupferoxyduls, die vielleicht eine Aufklärung der interessanten Erscheinungen gewährt hätte, nicht möglich gewesen.

Das Kupferoxydul zersetzte sich stets unter Abscheidung von metallischem Kupfer und Bildung des Oxydsalzes:

$$Cu_2O + 2HF = CuF_2 + H_2O + Cu.$$

Wenn Berzelius[1] angiebt, Kupferfluorür erhalten zu haben, als er Kupferoxydul zu einem Überschufs von Fluorwasserstoffsäure fügte, und dasselbe als eine Substanz von roter Farbe, unlöslich in Wasser, Alkohol und Fluorwasserstoffsäure, beschreibt, so ist er bereits, wie ich nachträglich in Erfahrung brachte, durch Versuche von Franzesko Mauro[2] widerlegt worden.

Bervor ich meine Untersuchungen über das Kupferfluorid abschliefse, möchte ich noch einen Versuch erwähnen, den ich ausführte, um unmittelbar einen Mafsstab zu gewinnen für die Wirksamkeit der Flufssäure im Vergleich zu anderen Säuren.

I. Ich brachte zunächst 50 ccm Normalessigsäure mit der äquivalenten Menge Kupferoxyd zusammen und schüttelte im Thermostaten bei 25° C.

Bei der Elektrolyse der einzelnen Proben von je 9.6 ccm Lösungsflüssigkeit erhielt ich hierbei als gröfste Menge abgeschiedenes Kupfer 0.1021 g, d. h. 0.1677 g-Atome Cu auf 1000 ccm Lösungsflüssigkeit.

---

[1] *Pogg. Ann.* 1, 28.
[2] *Z. anorg. Chem.* 2, 25.

II. Einen analogen Versuch führte ich aus, um die Löslichkeit von Kupferoxyd in Normalsalpetersäure zu ermitteln. Die Bestimmung ergab, dafs nach mehrtägigem Schütteln in 9 ccm Lösungsflüssigkeit 0.2742 g Cu enthalten waren. Diese Zahl entspricht 0.4802 g-Atomen Cu auf 1000 ccm.

Der Theorie nach müfste man für ein zweiwertiges Metall einer normalen, einbasischen Säure gegenüber eine Löslichkeit von 0.5 g-Atomen auf 1000 ccm erwarten; die weitere Zunahme der Löslichkeit bis zur Einstellung des völligen Gleichgewichtes, soweit dieselbe nicht überhaupt z. B. durch Hydrolyse beeinflufst ist, scheint nur recht langsam fortzuschreiten.

Die gefundenen Werte für die Löslichkeit des Kupferoxyds sind demnach folgende:

Säure:	g-Atome Cu auf 1000 ccm Lösungsflüssigkeit
$CH_3.COOH$	0.1677
HF	0.388
HNO_3	0.4802

Vergleicht man diese für Normalessigsäure bezw. Normalsalpetersäure ermittelten Zahlen mit der für Flufssäure $HF_{1\cdot08}$ gefundenen, so ergiebt sich, dafs die Flufssäure in ihrer Wirksamkeit der Salpetersäure weit näher steht als etwa der Essigsäure.

Betrachtet man nun die Wirksamkeit, die „Stärke“ einer Säure als eine Funktion ihrer Dissoziation, so kann man, wenn man sich vergegenwärtigt, dafs die Salpetersäure zu ca. 90% dissoziiert ist, hier wohl sagen, dafs auch die Flufssäure nicht eine nur mäfsig dissoziierte, schwache Säure ist, sondern dafs dieselbe, wie die übrigen Halogenwasserstoffsäuren zu unseren stärksten Säuren zählt.

III. Cadmiumfluorid.

Das Cadmiumfluorid erschien für Löslichkeitsbestimmungen besonders geeignet, weil für das Chlorid, Bromid und Jodid des Cadmiums bereits ähnliche Versuche ausgeführt worden sind und erwartet wurde, durch ergänzende Untersuchungen und Ausdehnung der sich anschliefsenden Überlegungen auf die ganze Gruppe der Halogene die hier bestehende Lücke ausfüllen zu können.

Da das Cadmiumoxyd ebenso wie das metallische Cadmium von Flufssäure nur bei Rotglut in Cadmiumfluorid übergeführt wird, mufste hier eine andere Anordnung der Versuche Platz greifen.

A. Kahlbaum'sches chemisch-reines Cadmiumfluorid wurde in Wasser eingetragen und seine Löslichkeit bei 25° C. bestimmt.

Das Gleichgewicht suchte ich einerseits durch dauerndes Schütteln im Thermostaten zu erreichen, andererseits führte ich den Versuch auch so aus, dafs ich das Cadmiumfluorid mit Wasser erhitzte und dann die überhitzte Lösung bei 25° stehen liefs bis zur Konstanz des Gehaltes an CdF_2.

Die in Lösung gegangene Menge CdF_2 wurde in beiden Fällen durch vorsichtiges Verdampfen des Lösungsmittels bestimmt.

Die gröfsten Mengen gelöstes CdF_2 fand ich nach den beiden Versuchsmethoden nicht völlig übereinstimmend.

Die Bestimmung der Löslichkeit von CdF_2 in H_2O durch Erhitzen, nachheriges Abkühlen auf 25° und Stehenlassen, bis der Gehalt der Lösung nicht mehr abnimmt, ergab als Maximum in einer Probe von 9 ccm Lösungsflüssigkeit 0.3931 g CdF_2.

Bei der Bestimmung der Löslichkeit von CdF_2 in H_2O nur durch Schütteln bei 25° fand ich als gröfste Menge 0.4107 g CdF_2 in einer Probe von 9.6 ccm Lösungsflüssigkeit.

In Mol auf 1000 ccm Lösungsflüssigkeit ausgedrückt, ergaben die beiden Methoden:

0.2916 Mol CdF_2
bezw. 0.2856 Mol CdF_2.

Die geringe Differenz der beiden Resultate beruht wahrscheinlich auf Versuchsfehlern, und werde ich zum Vergleich den sich ergebenden Mittelwert heranziehen.

Was das Vergleichsmaterial betrifft, so liegen über die Löslichkeit der Halogensalze des Cadmiums neben einzelnen Angaben älterer Chemiker hauptsächlich solche von Etard[1] und in neuerer Zeit von Dietz[2] vor, welch letzterer bei seinen Bestimmungen insbesondere die verschiedenen Hydratzustände der betreffenden Salze berücksichtigt.

Das wasserfreie Cadmiumchlorid verbindet sich unter Wärmeentwickelung mit Wasser und bildet Hydrate. Dietz giebt aufser dem Monohydrat $CdCl_2 + H_2O$ noch die beiden Hydrate $CdCl_2 + 2\,^1/_2 H_2O$ und $CdCl_2 + 4H_2O$ an.

Für diese drei Hydrate hat er Löslichkeitsbestimmungen gemacht, doch führten seine Versuche, die Löslichkeit des wasserfreien

[1] *Ann. Chim. Phys.* **2**, 503.
[2] *Z. anorg. Chem.* **20**, 240.

Salzes zu bestimmen, zu keinem Resultat, da das Anhydrid immer unter Aufnahme von Krystallwasser in das Monohydrat überging.

Das Cadmiumbromid ist wasserfrei und als bis ca. 36° beständiges Tetrahydrat bekannt. Letzteres geht oberhalb 38° in $CdBr_2 + H_2O$ über.

Löslichkeitsbestimmungen sind von Dietz nur für das Monohydrat $CdBr_2 + H_2O$ und für das Tetrahydrat $CdBr_2 + 4H_2O$ ausgeführt worden.

Das Cadmiumjodid ist ebenso wie das Cadmiumfluorid nur wasserfrei bekannt. Dietz hat für das erstere Löslichkeitsbestimmungen gemacht, doch ist auch hier ein unmittelbarer Vergleich nicht angängig, da Dietz, der auch bei verschiedener Temperatur gearbeitet hat, seine Zahlen in Gewichtsprozenten der gesättigten Lösung angiebt.

Etard bezieht alle seine Löslichkeitsbestimmungen auf wasserfreies Salz, ohne überhaupt die Existenz der Hydrate zu erwähnen, so dafs man nichts darüber erfährt, welcher Bodenkörper für die Löslichkeit anzunehmen ist.

B. Nach einer Angabe von Berzelius ist das Cadmiumfluorid in Flufssäure stärker löslich als in Wasser.

Für diese Erscheinung, die in dem Verhalten von $HgCl_2$ zu HCl eine Analogie findet, war wohl ein quantitativer Beweis bisher noch nicht erbracht worden, daher machte ich neben der vorstehenden Bestimmung der Löslickkeit von Cadmiumfluorid für Wasser auch eine solche für Flufssäure.

Die Versuchsanordnung war folgende:

48 ccm Flufssäure ($HF_{1\cdot08}$), die sich in einer der erwähnten Guttaperchaflaschen befanden, wurden mit der äquivalenten Menge Cadmiumfluorid versetzt und im Thermostaten bei 25° mehrere Tage geschüttelt.

Von Zeit zu Zeit wurde durch elektrolytische Abscheidung die Menge Cadmium bestimmt, welche in einer Probe von je 9 ccm Lösungsflüssigkeit enthalten war.

Für diese Elektrolysen wurde die Form des Doppelcyanids gewählt, aus welcher sich das Cadmium als taubengrauer, festhaftender Überzug abscheidet, der sich bequem auswaschen und trocknen läfst.

Die Versuche ergaben als gröfsten Wert 0.3739 g abgeschiedenes Cadmium aus 9 ccm Lösungsflüssigkeit, d. h. 0.3716 Mol CdF_2 auf 1000 ccm Lösungsflüssigkeit.

Man hat demnach:

Lösungsmittel	gelöst CdF_2 in Mol auf 1000 ccm Lösungsflüssigkeit
$HF_{1\cdot08}$	0.3716
H_2O	0.2886

d. h. die Löslichkeit des Cadmiumfluorids in Flufssäure ist gröfser als in Wasser. Diese Erscheinung kann man wohl nur durch Bildung eines sauren Cadmiumfluorids oder einer Komplexverbindung, hier vielleicht einer Cadmiumfluorwasserstoffsäure erklären.

IV. Bleifluorid.

Als vierten Körper zur Untersuchung der Löslichkeit wählte ich das Bleifluorid.

Die Stellung des Bleies in der Mitte der Metalle liefs vermuten, dafs sich einer Untersuchung dieses Körpers gröfsere Schwierigkeiten entgegenstellen, als einer solchen irgend eines anderen mit vorzüglicher Neigung entweder zur Komplexbildung oder zur Bildung von Einzelionen.

Es war demnach vorauszusehen, dafs bei dem Blei, das wohl mit Recht als eins der interessantesten Elemente bezeichnet werden kann, eigenartige, verwickelte Erscheinungen zu Tage treten werden.

A. Um die Löslichkeit von Bleioxyd in Flufssäure zu untersuchen, brachte ich, analog der vorstehend unter I und II angegebenen Methode, äquivalente Mengen PbO mit $HF_{1\cdot1}$ bezw. $HF_{0\cdot6}$ zusammen und schüttelte bei 25° im Thermostaten. Nach mehrtägigem Schütteln nahm ich Proben von je 9 ccm heraus, um die in Lösung gegangene Menge PbO zu bestimmen.

Es wurde die elektrolytische Bestimmung des Bleies gewählt, weil diese, namentlich wenn es sich nur um geringe Mengen handelt, wohl eine der genauesten Bleibestimmungen ist, nur ist es zweckmäfsig, da das Blei sich in Form von Bleisuperoxyd abscheidet, die Schalenelektrode zur Anode zu machen. Die Abscheidung erfolgt nur bei Abwesenheit von Chloriden und zwar aus stark salpetersaurer Lösung.

Trotzdem ich unter Beobachtung aller Vorschriften den elektrischen Strom mehrere Stunden durch die Flüssigkeit hindurchführte, wurde keine Abscheidung von Bleisuperoxyd bemerkt; eine Gewichtszunahme der als Anode dienenden Platinschale fand nicht statt.

Dasselbe negative Resultat ergab sich auch bei meinem Versuch, Bleioxyd in circa zweifach normaler Flufssäure bezw. PbO in HF + KF zu lösen. Ferner habe ich auch Bleioxyd mit ca. 30fach normaler Flufssäure stark erhitzt. Die auf 25° abgekühlte filtrierte Flüssigkeit enthielt, wie die Prüfung mit Schwefelammonium bezw. Kaliumbichromat ergab, ebenfalls kein Blei.

Es wäre nun zu entscheiden, ob Bleioxyd von Flufssäure überhaupt nicht angegriffen wird, ob etwa gebildetes Bleifluorid ausfällt und sich so der Untersuchung der filtrierten Lösungsflüssigkeit entzieht, oder ob es sich hier um eine Mantelbildung handelte, in der Weise, dafs zunächst gebildetes Bleifluorid eine fernere Einwirkung von Flufssäure auf das Bleioxyd verhindert.

Ich suchte zunächst das Versuchsmaterial zu vergröfsern.

Metallisches Blei wird bekanntlich von Flufssäure äufserst wenig angegriffen, so dafs man häufig Flufssäure in Bleigefäfsen aufbewahrt.

Bleisuboxyd konnte zur Untersuchung nicht herangezogen werden, da auch für dieses die schon beim Kupferoxydul gemachte Beobachtung gilt, dafs es mit Säure unter Abscheidung von metallischem Blei in Bleioxyd übergeht bezw. Bleioxydverbindungen bildet.

Die höheren Oxyde des Bleies wurden wegen der bei ihnen auftretenden Zersetzungs- und Oxydationserscheinungen übergangen.

Dagegen führte ich die eingangs erwähnte Untersuchung noch für das Bleihydroxyd durch.

Bleihydroxyd stellte ich her durch Eintragen von Bleiacetatlösung in Ammoniak, eine Methode, die zuerst von Tünnermann ausgeführt wurde. Der schwere weifse Niederschlag wurde unter Absaugen filtriert, gewaschen und getrocknet. Nach Dammer II, 2, 525 entspricht dem so hergestellten Bleihydroxyd auf Grund der gefundenen Menge Wasser die Formel $2PbO.H_2O$.

Von dem Bleihydroxyd schüttelte ich äquivalente Mengen mit $HF_{2.72}$ bezw. $HF_{0.26}$ im Thermostaten bei 25°.

Die Untersuchung der betreffenden Lösungen ergab, dafs 9 ccm Flufssäure vom Titer 0.26 : 0.02425 g Pb gelöst enthielten, während in der Flufssäure vom Titer 2.72 quantitativ bestimmbare Mengen Blei nicht vorhanden waren.

0.02425 g Pb auf 9 ccm entsprechen 0.01302 g-Atomen Blei auf 1000 ccm. Die theoretisch mögliche Löslichkeit des Bleies in $HF_{0.26}$ beträgt 0.13 g-Atome.

Der Versuch hat demnach gezeigt, dafs Bleihydroxyd wohl in schwacher Flufssäure, nicht aber in Flufssäure stärkerer Konzentration löslich ist.

Da eine Titration von $HF_{2.72}$ nach dem Versuch eine geringe Abnahme des Titers ergab, kann man wohl annehmen, dafs sich hier in der That zunächst ein geringer Teil Bleifluorid gebildet hat, der in der immerhin noch sehr konzentrierten Flufssäure unlöslich war und die weitere Menge Bleihydroxyd schützend umgab.

B. Behufs Ergänzung des hier gefundenen Resultates wurden weiterhin folgende Versuche ausgeführt.

1. Zunächst schüttelte ich Bleihydroxyd mit destilliertem Wasser mehrere Stunden bei Zimmertemperatur, um die eventuelle Löslichkeit zu ermitteln.

Da es schwierig ist, eine Flüssigkeit, die mit Bleihydroxyd in Berührung war, vollständig von allen Spuren Blei zu befreien, zeigte das Filtrat stets eine, wenn auch nur sehr geringe Trübung und schwach alkalische Reaktion; auf Zusatz von Ammoniumsulfid aber entstand ein ganz bedeutender Niederschlag von Schwefelblei.

Bei längerem Stehen der Flüssigkeit und mehrmaligem Filtrieren in ganz trockene Gefäfse erhielt ich doch schliefslich ein durchaus klares Filtrat, welches neutrale Reaktion zeigte und auf Zusatz von Schwefelammonium nicht einmal eine Trübung ergab.

Bleihydroxyd ist demnach in Wasser unlöslich; die vorher gemachten Beobachtungen der alkalischen Reaktion und des Niederschlages von Schwefelblei beruhten nur auf, dem Filtrat mechanisch beigemengten Spuren von Bleihydroxyd, das als solches alkalisch[1] reagiert; die geringste Spur von Bleihydroxyd giebt mit Schwefelammonium einen recht deutlichen Niederschlag.

2. Durch Zusatz von Bleiacetatlösung zu den wässerigen Lösungen der betreffenden Kaliumhalogensalze stellte ich die vier Halogensalze des Bleies her.

Die Niederschläge von $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2 und PbF_2 wurden unter Absaugen filtriert, gewaschen und getrocknet. Alle vier Salze zeigten in wässeriger Lösung schwach saure Reaktion, die wohl durch hydrolytische Spaltung hervorgerufen wurde.

---

[1] Berzelius, *Pogg. Ann.* **25**, 396.

Die Hydrolyse[1] kann man im Sinne der elektrolytischen Dissoziation in folgender Weise auffassen.

Das Wasser ist als eine äufserst schwache Säure oder Base anzusehen, welche im Sinne der Gleichung

$$H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'$$

elektrolytisch in die Ionen $H^{\cdot}$ und OH' gespalten ist, und welche, wie jede andere Säure aus einem Salze, wenn auch nur in sehr geringem Mafse, einen oder beide Bestandteile zu verdrängen vermag. Je nachdem in dem betreffenden Salze der saure oder der basische Bestandteil der schwächere ist, werden durch die hydrolytische Zersetzung entweder OH'- oder $H^{\cdot}$-Ionen in gröfserer Menge gebildet, die Reaktion des Salzes wird entweder alkalisch oder sauer.

Bestimmungen der Löslichkeit von $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2 in H_2O von v. Ende[2] ausgeführt, hatten folgendes Ergebnis:

Chlorid	38.8 Millimol
Bromid	26.3 Millimol
Jodid	1.6 Millimol.

Das Fluorid scheint sich nicht in diese Reihe einzufügen, denn ein Versuch ergab für die Löslichkeit desselben 5.5 Millimol auf 1000 ccm H_2O.

Wurden die vier Bleihaloïde zugleich mit Bleihydroxyd in Wasser geschüttelt, dann wurde für das Chlorid Abnahme, für das Jodid und Fluorid Zunahme der Löslichkeit beobachtet.

3. Eine Prüfung der vier Kaliumhalogensalze hinsichtlich ihrer Reaktion auf Lackmuspapier ergab, dafs das Chlorid, Bromid und Jodid keine Färbung hervorriefen, das Fluorid rotes Lackmuspapier schwach blau, blaues schwach rot färbte.

Zu den Lösungen der Kaliumhalogensalze fügte ich Bleihydroxyd und schüttelte mehrere Stunden bei Zimmertemperatur. Es ergab sich hierbei folgende Änderung der Reaktion gegen Lackmus.

Das Chlorid bezw. $KCl + Pb(OH)_2$ reagierte schwach alkalisch, das Fluorid deutlich alkalisch, das Bromid und Jodid zeigten starke Blaufärbung des roten Lackmuspapieres.

---

[1] Ley, Studien über die hydrolytische Dissoziation in Salzlösungen. Ostwald, *Zeitschr.* **30**, 193.

[2] Dissertation, Göttingen 1899.

Beim Jodid war zugleich eine beginnende Zersetzung und Jodausscheidung wahrzunehmen.

Der Nachweis von Blei jedoch in den vier Salzlösungen war weder durch Kaliumbichromat noch durch Schwefelammonium möglich. Die Änderungen der Reaktion gegen Lackmus können demnach auch nicht auf spurenhafte Beimengungen von Bleihydroxyd zurückgeführt werden.

Den bei obigen Versuchen stattfindenden Vorgang könnte man vielleicht in folgender Weise darstellen.

Die Reaktionsgleichung sei:

$$2KJ + Pb(OH)_2 = 2KOH + PbJ_2;$$

dem entspricht nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{KJ^2 \cdot h}{KOH^2 \cdot j} = k$$

oder einfacher:

$$\frac{J^2 \cdot h}{OH^2 \cdot j} = k,$$

wenn J die Jodionenkonzentration, OH die Hydroxylkonzentration, h die Löslichkeit des Bleihydroxyd, j die des Bleijodids bezeichnet.

Demnach:

$$OH = J \sqrt{\frac{h}{j \cdot k}}$$

oder:

$$J \sqrt{\frac{h}{k}} = K \text{ gesetzt.}$$

$$OH = \frac{K}{\sqrt{j}},$$

d. h. die Hydroxylkonzentration, und damit die alkalische Reaktion ist abhängig von der spezifischen Löslichkeit des betreffenden Bleihalogensalzes; sie ist dieser umgekehrt proportional und nimmt demnach vom Chlorid nach dem Jodid hin zu, da für das Blei die Löslichkeit vom Jodid zum Bromid zum Chlorid zunimmt.

Die bei den Halogenen gemachten Beobachtungen enthalten eine deutliche Warnung, sich bei allen Untersuchungen nicht in allzu grofsem Vertrauen auf eine Analogie der Reaktionen zu stützen, sondern sich vielmehr stets von den Unterschieden leiten zu lassen.

Das Fluor zeigt gewisse Eigenschaften, auf Grund deren es an der Spitze der Halogengruppe steht, doch besitzt es einen eigenartigen Charakter und bewahrt eine Sonderstellung: Es bildet etwa den Übergang von der Gruppe der Halogene zu der Sauerstoffgruppe. Fluorcalcium z. B. scheint dem Calciumoxyd näher zu stehen als dem Chlorcalcium; die Neutralisationswärmen für Fluorwasserstoffsäure und Metalloxyde liegen denen für die Sulfate viel näher als denen für die Chloride.

Obige Auffassung wird auch bestärkt durch die Reaktion von Fluor mit Kohlenstoff. Vollständig trockene Holzkohle verbrennt nach Moissan in Fluor wie in Sauerstoff unter Entwickelung eines gasförmigen Körpers, einer Fluorkohlenstoffverbindung.

Gegenüber diesen Ausnahme-Erscheinungen weisen doch die allgemeinen Eigenschaften der Fluorverbindungen deutlich darauf hin, dafs es an die Spitze der Chlorgruppe gestellt werden mufs; nur wäre noch, um jeden diesbezüglichen Zweifel zu beheben, darzuthun, ob auch die organischen Fluorderivate infolge ihrer allgemeinen und besonders ihrer physikalischen Eigenschaften vor die analogen Chlor- und Bromverbindungen zu stehen kommen.

Betrachtet man z. B. die entsprechenden Reihen der organischen Fluoride und Chloride, etwa die ersten Äther der Fettreihe, so bemerkt man sofort die nahe Verwandtschaft dieser Körper.

Die Fluoride sind indes sehr beständig und lassen sich schwieriger verseifen, als die entsprechenden Chloride. Die Siedepunkte der Fluorverbindungen liegen immer viel niedriger als die der anderen Halogenverbindungen derselben Gruppe:

	Siedepunkte:
Fluoräthyl	-32^0
Chloräthyl	$+12^0$
Bromäthyl	$+38.8^0$
Jodäthyl	$+72^0$

Diese Differenz setzt sich auch bei den übrigen Verbindungen derselben Reihe fort.

Steigt man in der Reihe vom Methyl ausgehend auf, so bemerkt man, dafs die Fluorverbindungen bis zum Butylfluorid gasförmige Körper sind; der Siedepunkt wird demnach bedeutend herabgedrückt, wenn man in einem Moleküle, Chlor durch Fluor ersetzt.

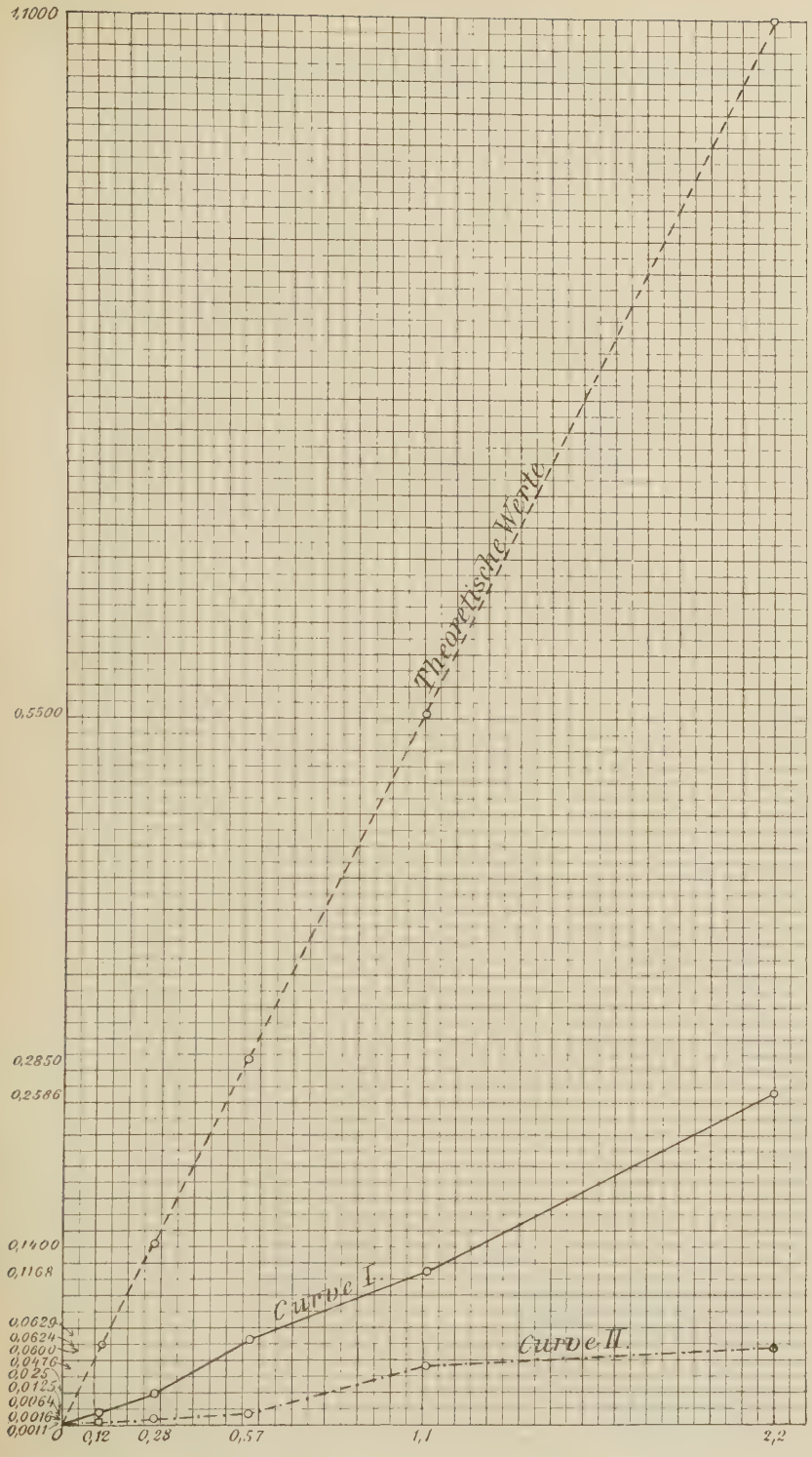
Aus diesen Siedepunkten folgt ein weiterer Beweisgrund für die Stellung des Fluors an der Spitze der Halogengruppe.

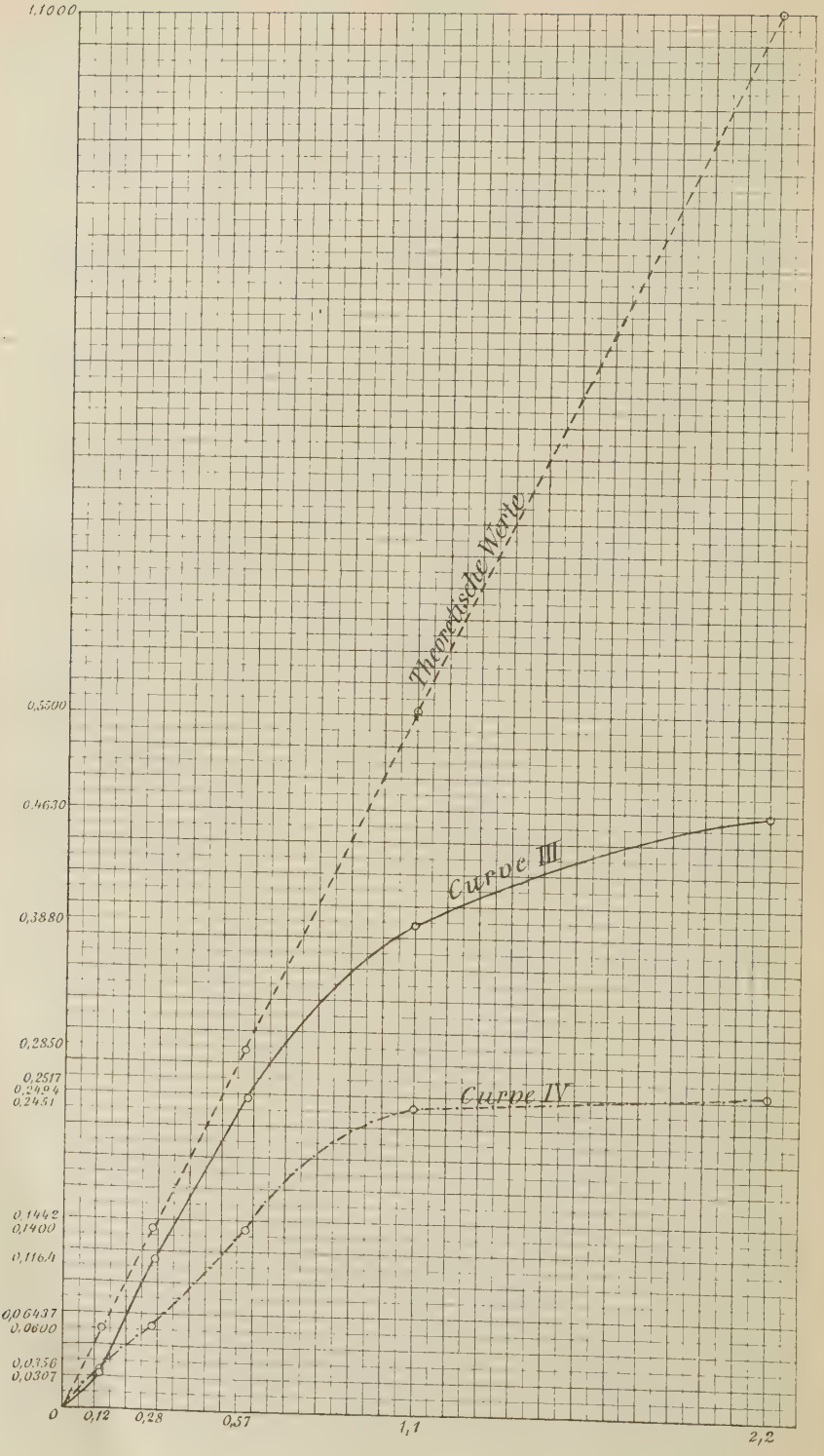
Wegen der äufserst heftigen Reaktion kann die Einwirkung von freiem Fluor auf wasserstoffhaltige organische Verbindungen mit der des Chlors nicht verglichen werden. Bei ersterer entstehen meistens gar keine Zwischenprodukte, sondern man erhält sofort die Endprodukte, nämlich Fluorwasserstoffsäure und Fluorkohlenstoffverbindungen.

Diese aufserordentlich grofse Reaktionsfähigkeit des Fluors, das wohl von allen Elementen die bedeutendste Aktivität und Verbindungsenergie, die stärkste chemische Affinität besitzt, tritt übrigens in verschiedener Weise zu Tage.

Fluor verbindet sich direkt mit Wasserstoff und Kohlenstoff ohne Zuhülfenahme einer fremden Energie, was weder bei Sauerstoff noch bei Chlor der Fall ist. Seine Verbindungswärme mit Wasserstoff ist gröfser als die aller anderen Halogene. Das Fluor zersetzt Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und verdrängt mit grofser Heftigkeit Chlor, Brom und Jod aus ihren Verbindungen.

So steht das Fluor, dieses kräftigst wirkende Element, nach der Gesamtheit seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften an der Spitze der natürlichen Gruppe: Fluor, Chlor, Brom und Jod. Diese vier Elemente zeigen in ihrem Verhalten eine gradweise Verschiedenheit in der Weise etwa, dafs mit der Zunahme ihrer spezifischen Gewichte gleichsam eine Verdichtung des Stoffes stattfindet.


1,1000
0,5500
0,2850
0,2586
0,1400
0,1168
0,0629
0,0624
0,0600
0,0476
0,025
0,0125
0,0064
0,0016
0,0011
0
0,12
0,28
0,57
1,1
2,2
Theoretische Werte
Curve I.
Curve II.


1,1000
0,5500
0,4630
0,3880
0,2850
0,2517
0,2494
0,2451
0,1442
0,1400
0,1164
0,06437
0,0600
0,0356
0,0307
0
0,12
0,28
0,57
1,1
2,2
Theoretische Werte
Curve III
Curve IV

Thesen.

I. Nach dem jetzigen Stande der diesbezüglichen Forschungen ist die Annahme, jede Reaktionsfähigkeit ist an die Möglichkeit einer Ionenbildung gebunden, wohl berechtigt.

II. Schon Spuren einer Verunreinigung sind auf den Verlauf von Reaktionen häufig von gröfstem Einflufs.

Z. B. Glas wird von Fluor angegriffen, wenn dieses nur die geringste Beimengung von Fluorwasserstoffsäure enthält.

III. Die natürliche Ungleichheit der Menschen ist im Interesse des Kulturfortschrittes notwendig.

Lebenslauf.

Am 12. Mai 1878 wurde ich, Albert Jaeger, katholischer Konfession, als Sohn des Buchhändlers Albert Jaeger zu Gleiwitz geboren. Nach Besuch der Bürgerschule trat ich Ostern 1887 in die Sexta des Gymnasiums meiner Vaterstadt ein.

Späterhin liefs mich mein Vater, in der Absicht, mich einem technischen Berufe zuzuführen, die Königl. Ober-Realschule zu Gleiwitz besuchen, die ich Ostern 1897 mit dem Zeugnis der Reife verliefs, um mich in Berlin dem Studium der Naturwissenschaften zu widmen.

Seit Oktober 1898 setzte ich diese Studien an der Universität meiner Heimatsprovinz fort. Am 31. Juli 1899 bestand ich das chemische Verbandsexamen, am 11. Februar 1901 das Examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Ahrens, du Bois, du Bois-Reymond, Dames †, Ebbinghaus, Finkner, Förster, Freudenthal, Gabriel, Hintze, Jahn, Küster, Ladenburg, Lasson, Meyer, Neesen, Paulsen, Pringsheim, Rawitz, Reinhold, Rosen, Rubens, Schwarz, Stern, Weinstein, Wichelhaus, Windisch, Wolf.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.